

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-26731

(43) 公開日 平成8年(1996) 1月30日

(51) Int. Cl. ⁶

C01G 49/00

識別記号

A
C
K

F I

H01F 1/11

B

1/34

A

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全10頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-180746

(22) 出願日 平成6年(1994) 7月8日

(71) 出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72) 発明者 仁平 義人

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72) 発明者 鬼塚 雅広

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72) 発明者 野村 武史

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(74) 代理人 弁理士 石井 陽一

(54) 【発明の名称】 フェライト材料の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、従来とは出発原料を異にし、マグネタイトをはじめとするスピネル型フェライト材料およびマグネトプランバイト型フェライト材料を容易に生成でき、しかも得られたフェライト材料の特性も良好なフェライト材料の生成方法を提供することを目的とするものである。

【構成】 本発明のフェライト材料の生成方法は、少なくとも1種の金属塩化物と少なくとも1種の金属酸化物の混合材料を出発原料とし、これを、水蒸気が存在する雰囲気下において焙焼し、熱分解反応と同時に固相反応を行いフェライト材料を得ることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも 1 種の金属塩化物と、少なくとも 1 種の金属酸化物とを含む混合材料を出発原料とし、焙焼工程を少なくとも一部が水蒸気が存在する雰囲気下において行ない、前記原料に熱分解反応と同時に固相反応を行なわさせてフェライト材料を製造することを特徴とするフェライト材料の製造方法。

【請求項 2】 前記混合材料における金属塩化物と金属酸化物の組成比がモル比で、 $99/1 \sim 30/70$ である請求項 1 のフェライト材料の製造方法。

【請求項 3】 Fe、Ni、Cu、Co、Zn、Mg および Mn である金属の 2 価の塩化物、および Fe の 3 価の塩化物である金属塩化物のうち少なくとも 1 種と、Ni、Cu、Co、Zn、Mg および Mn である金属の 2 価の酸化物、および Fe および Mn である金属の 3 価の酸化物の少なくとも 1 種とを含む混合材料を出発原料とし、スピネル型フェライト材料を製造する請求項 1 または 2 のフェライト材料の製造方法。

【請求項 4】 Ba、Sr、Fe、Ni、Co、Mg および Zn である金属の 2 価の塩化物、および Fe の 3 価の塩化物である金属塩化物のうち少なくとも 1 種と、Pb、Ni、Mg、Co および Zn である金属の 2 価の酸化物、および Fe の 3 価の酸化物の少なくとも 1 種とを含む混合材料を出発原料とし、これを非酸化性ガスと水蒸気とからなる雰囲気下において焙焼し、熱分解反応および固相反応を同時に行ない、スピネル型フェライト材料と中間生成物を一旦形成し、この後、雰囲気为非酸化性雰囲気に替えて焙焼し、さらに雰囲気を酸化性雰囲気に替えて固相反応を行なわさせてマグネトブランバイト型フェライト材料を得る請求項 1 または 2 のフェライト材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、フェライト材料の製造方法、特にスピネル型フェライト材料およびマグネトブランバイト型フェライト材料であるフェライト材料の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 フェライト材料としては、スピネル型フェライト材料およびマグネトブランバイト型フェライト材料が多く使用されている。

【0003】 スピネル型フェライト材料としては、マグネタイト、Zn 系フェライト、Mn-Zn 系フェライト、Ni-Cu-Zn 系フェライト、Ni-Zn 系フェライト、Mg-Mn 系フェライト、Mg-Zn 系フェライト、Mg-Mn-Zn 系フェライト等のフェライトが知られており、トナー用キャリア、磁芯等に多く使用されている。一方、マグネトブランバイト型フェライト材料としては、M 型、Y 型、Z 型、W 型等が知られており、主に永久磁石用材料や電波吸収材料として用いられ

ている。

【0004】 スピネル型フェライト材料、例えば、マグネタイト系磁性粉末の工業的製法としては、従来、湿式法と固相法がある。湿式法によるマグネタイト系磁性粉末の製造方法は、塩化第一鉄溶液にアルカリを作用させ生成した水酸化第一鉄をアルカリ性溶液中で酸化性ガスを通気して酸化することによりマグネタイトを得る方法である（特公昭 49-35520 号公報参照）。固相法によるマグネタイトの製造方法は、水素など還元ガスでヘマタイトを還元熱処理することによりマグネタイトを得る方法である（特開昭 61-72630 号公報参照）。

【0005】 これらの方法では酸化あるいは還元雰囲気コントロールできるため、純粋なスピネル単相マグネタイトを生成することができる利点があるとされている。しかしこれらの方法は工程が多いため、製造コストが高い欠点がある。

【0006】 他方、鉄鋼業においては鋼板などの塩酸酸洗の際に生じる酸洗廃液中の塩化鉄を利用して、空气中でこれを焙焼（熱分解）し、酸化鉄を製造する方法が考えられている。焙焼方法（熱分解法）としては、一般に、炉頂より塩酸酸洗廃液を噴霧し炉内に熱分解させ酸化鉄を炉底より取り出す噴霧焙焼法と、一定の温度に保持した流動層中に塩酸酸洗廃液を噴霧し熱分解させ酸化鉄を炉頂より捕集する流動焙焼法がある。

【0007】 焙焼法では沈殿、粉碎など工程を省略することができ、しかも、塩化鉄の酸洗廃液を利用しているため酸化鉄の製造コストを下げるができる利点がある。しかし、空气中ではかなりの塩化鉄を酸化させて主相はヘマタイト相になってしまうため現有の焙焼法でマグネタイト系粉体を合成することが困難である。

【0008】 そこで、簡単に製造でき、しかも良好なマグネタイト系磁性粉末を得るため、本件出願人は、先に、先願で次のような 2 つの提案を行なった。第 1 の提案によるマグネタイト系磁性粉末は、塩化第一鉄を出発原料として、水蒸気を含む雰囲気下の熱処理で得られる。上記マグネタイト系磁性粉末は、マグネタイト相の含有率が 90% 以上であり、その飽和磁化 σ_s が $82 \sim 92 \text{ emu/g}$ である。上記熱処理は、導入水蒸気圧 (mmHg) を縦軸、温度 (°C) を横軸とするグラフにおいて、雰囲気導入水蒸気圧と熱処理温度 (A: 1000°C 、 760 mmHg 、B: 500°C 、 760 mmHg 、C: 750°C 、 200 mmHg 、D: 530°C 、 200 mmHg) の A、B、C、D の四点の四辺形で包まれた範囲内で行なわれる。上記水蒸気等は、昇温前の熱処理炉内に導入・充填され、処理中も該炉内に導入・流通され続ける。そして、その水蒸気圧は、常圧下でその温度を制御することにより調整され、例えば 100°C で水蒸気圧 760 mmHg 、 95°C で水蒸気圧 600 mmHg 、 85°C で水蒸気圧 400 mmHg 、 70°C で水蒸気圧 200 mmHg となる。また、

導入水蒸気の蒸気圧または導入水蒸気圧の値は、水蒸気の上記熱処理炉内への導入の際の値をさす。

【0009】また、第2の提案によるマグネタイト系磁性粉末は、上記第1の提案と同様、塩化第一鉄を出発原料とし、これを、非酸化性雰囲気下において熱処理を行なう前処理工程、この前処理工程で得られた処理物を酸素を含有する雰囲気下で所定温度まで冷却する冷却工程、および冷却された処理物を水蒸気が存在する雰囲気下で本焼成し、熱分解する本焼成工程で処理して得られ、比表面積が $1.0 \sim 3.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 、飽和磁化 σ_s が $82 \sim 92 \text{ emu/g}$ 、マグネタイト相の含有量が90wt%以上であることを特徴とするものである。

【0010】以上の2つの提案によれば、塩化第一鉄を出発原料とし、容易に製造でき、しかも良好な特性のマグネタイト系磁性粉末が得られる。

【0011】一方、マグネトプランバイト型フェライト材料、例えば、バリウムフェライトの工業的製法としては、従来、固相法がある。固相法によるバリウムフェライトの製造方法は、主として、空気中で、 BaCO_3 とヘマタイトを固相反応させ、 $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ を得る方法である。しかし、この方法は工程が多いため、製造コストが高い欠点がある。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、マグネタイトをはじめとするスピネル型フェライト材料、およびマグネトプランバイト型フェライト材料等のフェライト材料を容易に製造することのできるフェライト材料の製造方法を提供することを目的とするものである。

【0013】

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記(1)～(4)の本発明により達成される。

(1) 少なくとも1種の金属塩化物と、少なくとも1種の金属酸化物とを含む混合材料を出発原料とし、焙焼工程を少なくとも一部が水蒸気が存在する雰囲気下において行ない、前記原料に熱分解反応と同時に固相反応を行なわさせてフェライト材料を製造することを特徴とするフェライト材料の製造方法。

(2) 前記混合材料における金属塩化物と金属酸化物の組成比がモル比で、 $99/1 \sim 30/70$ である上記

(1)のフェライト材料の製造方法。

(3) Fe 、 Ni 、 Cu 、 Co 、 Zn 、 Mg および Mn である金属の2価の塩化物、および Fe の3価の塩化物である金属塩化物のうち少なくとも1種と、 Ni 、 Cu 、 Co 、 Zn 、 Mg および Mn である金属の2価の酸化物、および Fe および Mn である金属の3価の酸化物の少なくとも1種とを含む混合材料を出発原料とし、スピネル型フェライト材料を製造する上記(1)または(2)のフェライト材料の製造方法。

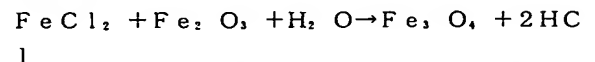
(4) Ba 、 Sr 、 Fe 、 Ni 、 Co 、 Mg および Zn である金属の2価の塩化物、および Fe の3価の塩化物

である金属塩化物のうち少なくとも1種と、 Pb 、 Ni 、 Mg 、 Co および Zn である金属の2価の酸化物、および Fe の3価の酸化物の少なくとも1種とを含む混合材料を出発原料とし、これを非酸化性ガスと水蒸気とからなる雰囲気下において焙焼し、熱分解反応および固相反応を同時に行ない、スピネル型フェライト材料と中間生成物を一旦形成し、この後、雰囲気を非酸化性雰囲気に替えて焙焼し、さらに雰囲気を酸化性雰囲気に替えて固相反応を行なわさせてマグネトプランバイト型フェライト材料を得る上記(1)または(2)のフェライト材料の製造方法。

【0014】

【作用・効果】本発明のフェライト材料の製造方法においては、出発原料として、少なくとも一種の金属塩化物、および少なくとも一種の金属酸化物を含む混合材料を用いたことにより、従来に比べ、工程数を大幅に短縮し、フェライト材料を容易に製造することができる。

【0015】例えば、スピネル型フェライト材料の1種であるマグネタイトの場合は、出発原料として、 FeCl_2 および Fe_2O_3 を用い、水蒸気が存在する雰囲気下で、下記の反応式に従い、マグネタイトを容易に生成できる。

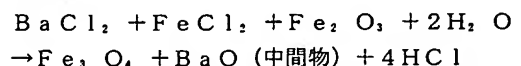


【0016】また、本発明によれば、塩化第一鉄のみを用いた場合より、熱分解温度を低下することができる。具体的には、塩化第一鉄のみを用いた場合、単相化のためには、熱分解温度を $550 \sim 900^\circ\text{C}$ の範囲に設定しなければならなかったが、本発明の場合には、 430°C でもマグネタイトの単相化が可能となった。

【0017】さらに、本発明により得られたフェライト材料は、比表面積が $0.8 \sim 3 \text{ m}^2/\text{g}$ と粒子径が小さいため、粉碎等の工程が省略でき、工程数の簡略化が図れ、安価に製造することができる。

【0018】また、例えば、マグネトプランバイト型フェライト材料の1種であるバリウムフェライトの場合は、出発原料として、 BaCl_2 、 FeCl_2 および Fe_2O_3 を用い、下記の反応式に従いバリウムフェライトを容易に得ることができる。

【0019】①非酸化性ガス(例えば、 N_2)と水蒸気の混合雰囲気下で、まず熱分解反応と固相反応を行なわせる。



【0020】②ついで、雰囲気を非酸化性雰囲気のみ(例えば、 N_2)に切り替え、安定に保ちつつ分解温度を上げる。

【0021】③そして、雰囲気を酸化性雰囲気(例えば大気中)に切り替え固相反応を行なわせ目的の $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ を得る。

$4\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{BaO (中間物)} + \text{O}_2 \rightarrow \text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$

【0022】以上のように、本発明によれば、従来に比べ、工程数の簡略化ができ、作業性に優れ、しかも安価な材料を用いることも相まって、製造コストを低減することができる。

【0023】

【具体的構成】本発明では、出発原料として、少なくとも1種の金属塩化物と、少なくとも1種の金属酸化物を含む混合材料を用いて、フェライト材料を製造する。材料金属によっては、少なくとも1種の金属塩化物と、少なくとも1種の金属酸化物の他、炭酸塩を用いる場合もある。上記原料のうち、金属塩化物は、固体、溶液のいずれを用いてもよい。固体を用いる場合、平均粒子径は1~100 μm 程度とする。

【0024】本発明により製造されるフェライトは、通常、一般式 $\text{MO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (M:2価の金属イオン)で表されるマグネタイト、Zn系フェライト、Mn-Zn系フェライト、Ni-Cu-Zn系フェライト、Ni-Zn系フェライト、Mg-Mn系フェライト、Mg-Zn系フェライト、Mg-Mn-Zn系フェライト、Cu-Zn系フェライト、Mg-Cu-Zn系フェライト、Mn系フェライト、Ni系フェライト等のスピネル型フェライト、

【0025】通常、一般式 $\text{MFe}_{12}\text{O}_{19}$ 、 $\text{MMe}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ 、 $\text{M}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ 、 $\text{M}_3\text{Me}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$

(M:アルカリ金属Ba、Sr、Pb、Me:鉄系遷移金属Fe、Co、Ni、Cu、Zn)で表されるバリウムフェライト、ストロンチウムフェライト等のM型や、 Co_2Y 、 Co_2Z 、 Zn_2Y 、 Mg_2Y 、 Co_2W で表されるY型、Z型、W型等のマグネトプランバイト型フェライトが挙げられる。

【0026】金属塩化物と金属酸化物の組成比は、モル比で99/1~30/70の範囲であることが好ましい。上記の範囲外で金属塩化物が多すぎると、目的相の生成温度が高くなってくる。一方、金属酸化物が多すぎると、目的相の単相化が困難となってくる。どの成分を塩化物や酸化物とするかは全く自由であり、原料選択の自由度が広がる。これは本発明の大きなメリットである。

【0027】上記金属塩化物としては、例えば、Fe、Ni、Cu、Co、Zn、Mg、Mn、Ba、Sr、PbおよびAgである金属の2価の塩化物、およびFeである金属の3価の塩化物を用いることが好ましい。

【0028】上記金属酸化物としては、例えば、Ni、Cu、Co、Zn、Mg、Mn、Ba、Sr、PbおよびAgである金属の2価の酸化物、およびFeおよびMnである金属の3価の酸化物を用いることができる。

【0029】本発明において、最も好ましくは、出発原料として、 FeCl_2 、および Fe_2O_3 と、上記の金属

塩化物および金属酸化物の少なくとも1種あるいはBa、Sr、Pb、Co等の金属の炭酸塩との混合材料を用いることもできる。

【0030】上記の原料のうち、 FeCl_2 は、鉄鋼業等の鋼板等の塩酸酸洗廃液の FeCl_2 、またはスクラップ片等金属鉄を塩酸で溶解した FeCl_2 を用いることが望ましい。

【0031】上記金属塩化物が固体の場合、原料の混合は、各原料を所定のモル比に秤量したのち、これを振動ミルで混合する。

【0032】一方、金属塩化物溶液を用いる場合は、金属塩化物溶液と他の原料を所定のモル比に秤量し、これを水に溶解させたのち、攪拌しながら水を蒸発させ、混合材料を得る。

【0033】上記のような混合材料は、焙焼により、熱分解反応と同時に固相反応が行なわれ、フェライトが生成される。具体的には、 FeCl_2 が熱分解反応により FeO を生成して、同時に Fe_2O_3 と固相反応が行なわれ、マグネタイトが生成する。同様に、他のスピネル型フェライトも生成される。この焙焼は、非酸化性ガスと水蒸気からなる雰囲気中で、430~800 $^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で行なわれることが好ましい。このとき、上記水蒸気は、上記定義の導入水蒸気圧が200~760mmHgの範囲で、高ければ高いほど望ましい。また、上記非酸化性ガスとしては、窒素ガス、アルゴンガス等を用いることができ、実質的に酸素を含まないことが好ましい。なお、材料中に、Znが含まれている場合には、このZnの蒸発を防ぐため、加熱当初から350 $^{\circ}\text{C}$ 程度までの低温では、雰囲気を酸素と水蒸気を含む雰囲気としておき、それ以上の温度となったとき、非酸化性ガスと水蒸気からなる雰囲気に切り替えることが好ましい。

【0034】焙焼を、上記温度範囲内で行なう場合には、上記したような本発明に従う好ましい特性のスピネル型フェライトが得られ、上記範囲外で行なう場合には、スピネル型フェライト以外の相(例えば、目的物がマグネタイトの場合はウスタイトやヘマタイト相)が多くなり、合成が不十分となってくる。

【0035】また、マグネトプランバイト型フェライトの製造の場合は、上記の焙焼により、通常、マグネタイトと、未反応物あるいは中間生成物ができるので、これを更に目的温度まで非酸化性ガスで温度を上げてこの状態を保ち、そして酸化性雰囲気中で分解反応として固相反応を進める。この焙焼は、酸化性雰囲気中で900~1400 $^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で行なわれることが好ましい。すなわち、雰囲気は、当初、非酸化性ガスと水蒸気からなり、次いで非酸化性ガスのみとされ、最後に酸化性雰囲気に切り替えられる。酸化性雰囲気は、酸素の含有量を15%以上とする。

【0036】上記焙焼は、使用する炉内の密閉性が良好であればどのような焙焼法を用いてもよく、例えば、噴

霧焙焼法、流動焙焼法、ロータリーキルンを用いた方法、およびトンネル窯を用いた方法等により好ましく実施することができる。

【0037】上記噴霧焙焼法は、鉄などの塩化物水溶液を濃度調整し、焙焼炉において調整した塩化物水溶液を炉頂から噴霧し噴霧液滴の流れと高温熱媒体のガスの流れが対向流になるようにして噴霧焙焼し、この焙焼反応により生成した酸化物粉体を炉底より取り出す方法である。

【0038】上記流動焙焼法は、鉄などの塩化物水溶液を濃度調整し、調整した塩化物水溶液を一定の温度を保持した流動層の流動焙焼炉に噴霧し、噴霧液滴の流れと高温熱媒体のガスの流れが同じ方向になるようにして噴霧焙焼し、この焙焼反応により生成した酸化物粉体を炉頂より取り出す方法である。

【0039】ロータリーキルンを用いた方法は、耐熱煉瓦で内張りした鉄製の大きな円筒をやや傾けて転回装置の上に横たえた窯炉・鉄筒の下部から加熱しながら、上部から原料を入れて、回転に従って下部の最高温度のところに移動し、原料の焼成あるいは熱処理を行う方法である。

【0040】ロータリーキルンとしては、例えば、図1および2に示したような構造のものを用いることができる。

【0041】図において、符号1はロータリーキルンを示し、このロータリーキルン1は、回転炉本体2を備えている。この回転炉本体2は、円筒状の炉芯管3を有し、この炉芯管3の内部に一端4から原料が投入され、熱処理が行なわれる。そして、生成されたフェライト材料は、他端5から取り出される。上記炉芯管3は、原料が投入される一端4側を上にし、マグネタイトが取り出される他端5側を下にして水平に対し、10～30度の範囲で傾いている。従って、このロータリーキルン1の流動角度は、10～30度の範囲である。また、上記炉芯管3は、その回転数が3～30rpmの範囲に設定されていることが望ましい。

【0042】上記炉芯管3の一端および他端には、それぞれ炉芯管内部を密閉するための密閉栓6a、6bが設けられている。上記一端4側の密閉栓6aには、炉芯管3内部に原料を投入するための原料投入用パイプ7、およびフェライト材料生成に際して発生するHC1等を回収するための回収用パイプ8が取り付けられている。上記原料投入用パイプ7の途中には、炉芯管3内に原料を定量送り込むための定量ポンプまたは定量フィーダ9が配置されている。

【0043】一方、他端5側の密閉栓6bには、炉内で生成されたフェライト材料を炉外に取り出すための取り出し管10、および炉内に雰囲気を導入するための雰囲気導入パイプ11が取り付けられている。また、炉芯管3内部には、図2に特によく示したように、炉芯管の内

壁上縁に沿って配置され、該炉芯管とともに運動しないように固定されたガラス製の剥離棒12が設けられている。この剥離棒12は、炉芯管3の内壁面に対して3～30mmの間隔を隔てられて配置され、該内壁面に付着した生成フェライト材料を、該内壁から掻き落とす作用をなすものである。

【0044】以上の構造のロータリーキルンによれば、上記の混合原料を用いて良好にフェライト材料を生成することができる。

【0045】上記トンネル窯は、窯業製品などを連続的に焼成（熱処理）するトンネル状の窯炉であり、この窯を用いた方法は、入口から予熱室、加熱室と温度が上がり、冷却室、出口と低温になっている中を被焼成物を乗せた台車が一定の速度で動き、一定の加熱、冷却速度で焼成（熱処理）する方法である。

【0046】上記種々の炉中への水蒸気の導入は、雰囲気の一部を構成する非酸化性ガスをキャリアガスとして導入することが望ましい。この不活性ガスとしては、上記窒素ガスの他、アルゴンガス等を用いることができる。

【0047】上記熱処理の温度保持時間は、噴霧焙焼法と流動焙焼法においては、反応が瞬時に行われ、ロータリーキルンで行う場合には通過時間2時間以下が望ましく、トンネル窯で行う場合には通過時間10時間以下が望ましい。なお、ロータリーキルンおよびトンネル窯で熱処理を行なう場合には、上記通過時間を少なくとも10分間程度に設定することが望ましい。

【0048】また、昇降温速度は、特に限定されないが、5～60℃/min程度であることが好ましい。

【0049】本発明の製造方法により得られるフェライト材料は、実質的に目的相の単相である。しかし、目的以外の相を10%未満の範囲で含有していてもよい。例えば、マグネタイト以外の相の代表的なものはヘマタイトおよびウスタイトである。しかしながら、これらのヘマタイトやウスタイトは、磁性特性に寄与しないので、なるべく存在しないほうが望ましい。

【0050】本発明のフェライト材料は、比表面積が0.8～3m²/gの範囲であることが望ましい。例えば、マグネタイトは磁性トナーに用いることができるが、近年、磁性トナー等の粒径も小さくなっており、上記範囲を超える粒径を有するものでは、このような微小トナーを作製することができず、また、上記の範囲未満の場合には、粒径があまりにも小さくなり、分散性が悪くなる。

【0051】また、目的物が、マグネタイトの場合、マグネタイトの印加磁界5,000Oeでの飽和磁化σ_sおよび保磁力は、それぞれ82～92emu/gの範囲、60～160Oeであることが好ましい。

【0052】他のスピネル型フェライト材料の特性は、①材料として単相であること、②材料としての分散度が

良いこと、③比表面積が大きい(0.8~3.0m²/gが好ましい)ことが望ましい。上記材料としての分散度はCV値で示され、各元素について、できるだけ小さく、具体的には25.0未満であることが好ましい。また、マグネトプランバイト型フェライト材料の特性も同様であることが好ましい。

【0053】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

【0054】実施例1(スピネル型フェライト材料の製造)

塩化鉄(FeCl₂・4H₂O)と酸化鉄(Fe₂O₃)および他の成分(金属塩化物および/または金属酸化物・目的物がマグネタイトの場合は不要)を表1に示す各所定のモル比とし、これを振動ミルで2時間混合して混合試料を得た。また、塩化鉄溶液(FeCl₂

・4H₂O)と酸化鉄(Fe₂O₃)および他の成分(金属塩化物および/または金属酸化物・目的物がマグネタイトの場合は不要)を表1に示す各所定のモル比とし、これを水に溶解させたのち、100℃にて水を蒸発させながら混合溶液を攪拌し、混合試料を得た。

【0055】ここで得られた混合結晶試料を各100g取り、バッチ炉で熱分解反応と固相反応を同時に進めた。この炉内には、窒素をキャリアガスとし、760mmHgの水蒸気圧の雰囲気を連続的に導入・流通させた。この状態で、3℃/minで昇温し、表1に示す温度および保持時間で保持した後、炉冷し、各実施例および比較の試料を得た。なお、ZnCl₂を含んだ材料については、キャリアガスを、低温の350℃まではAirとし、その後、N₂ガスに切り替えた。

【0056】

【表1】

表 1

フェライト種	材料組成 (mol%)	雰囲気 (焙焼例)	保持温度
Fe(マグネタイト)	FeCl ₂ /Fe ₂ O ₃ =40/60	N+S	500℃/10min
	FeCl ₂ /Fe ₂ O ₃ =60/40	N+S	500℃/10min
	FeCl ₂ /Fe ₂ O ₃ =60/40	N+S	800℃/10min
	FeCl ₂ /Fe ₂ O ₃ =60/40	N+S	450℃/10min
	FeCl ₂ /Fe ₂ O ₃ =85/5	N+S	500℃/10min
	FeCl ₂ /Fe ₂ O ₃ =60/40 (溶液混合)	N+S	500℃/10min
	FeCl ₂ /Fe ₂ O ₃ =60/40 (溶液混合)	N+S	700℃/10min
	比較 FeCl ₂ のみ	N+S	450℃/10min
Zn	比較 FeCl ₂ のみ	N+S	800℃/10min
	ZnCl ₂ /FeCl ₂ /Fe ₂ O ₃ =25/45/10/20 (溶液混合)	A+S→N+S	350℃/10min-500℃/10min
	ZnCl ₂ /FeCl ₂ /Fe ₂ O ₃ =25/45/30	A+S→N+S	350℃/10min-470℃/10min
	ZnO/FeCl ₂ /Fe ₂ O ₃ =20/60/20	A+S→N+S	300℃/10min-750℃/10min
Mn-Zn	比較 ZnCl ₂ /FeCl ₂ =25/75 (混晶)	A+S→N+S	350℃/10min-500℃/10min
	MnCl ₂ /ZnCl ₂ /FeCl ₂ /Fe ₂ O ₃ =37/10/23/30	A+S→N+S	350℃/10min-500℃/30min
	MnCl ₂ /ZnCl ₂ /FeCl ₂ /Fe ₂ O ₃ =37/10/23/30 (溶液混合)	A+S→N+S	350℃/10min-700℃/30min
	MnCl ₂ /ZnO/FeCl ₂ /Fe ₂ O ₃ =37/10/23/30	A+S→N+S	300℃/10min-500℃/30min
Ni-Cu-Zn	比較 MnCl ₂ /ZnCl ₂ /FeCl ₂ =37/10/53 (混晶)	A+S→N+S	350℃/10min-500℃/30min
	NiCl ₂ /CuO/ZnCl ₂ /FeCl ₂ /Fe ₂ O ₃ =18/12/20/20/30	A+S→N+S	350℃/10min-500℃/10min
	比較 NiCl ₂ /CuCl ₂ /ZnCl ₂ /FeCl ₂ =18/12/20/50 (混晶)	A+S→N+S	350℃/10min-500℃/10min
	MnCl ₂ /MgO/ZnCl ₂ /FeCl ₂ /Fe ₂ O ₃ =1/27/23/20/29 (溶液混合)	A+S→N+S	350℃/10min-700℃/10min
Mn-Mg-Zn	MnCl ₂ /MgCl ₂ /ZnCl ₂ /FeCl ₂ /Fe ₂ O ₃ =1/27/23/20/29	A+S→N+S	350℃/10min-500℃/10min
	NiCl ₂ /ZnCl ₂ /FeCl ₂ /Fe ₂ O ₃ =20/30/20/30	A+S→N+S	350℃/10min-500℃/10min
	比較 MgCl ₂ /ZnCl ₂ /FeCl ₂ /Fe ₂ O ₃ =30/20/10/40	A+S→N+S	350℃/10min-500℃/10min
	MgCl ₂ /ZnCl ₂ /FeCl ₂ /Fe ₂ O ₃ =30/20/10/40	A+S→N+S	350℃/10min-500℃/10min

N: N₂ S: 水蒸気 A: 大気

【0057】以上により得られた実施例および比較例の結晶種類、①マグネタイトの場合、目的相の含有量(wt %)、飽和磁化σ_m (emu/g)、H_c (Oe)、静抵抗(Ω)、比表面積(m²/g)、②マグネタイト以外のフェライト材料の場合、目的相の分析、電子線プローブマイクロアナライザー(EPSMA)により材料のCMA元素分析の分散度を示すCV値の測定、比表面積(m²/g)をそれぞれ測定した。

【0058】測定は次のようにして行なった。

【0059】①マグネタイトの場合

結晶種類は、粉末X線回折法による定性分析により、結晶種類を特定した。マグネタイト相の含有量(wt%)

は、マグネタイト相の含有量と各結晶相のX線回折の相対強度比との関係から求めた。また、σ_m (emu/g)、保磁力H_c (Oe)は、試料各0.1gをホルダにセットし、磁界5,000Oeを印加した状態で、振動試料型磁力計により測定した。比表面積(m²/g)は、試料各0.5gをセルにセットして、BET1点法で測定した。そして、静抵抗(Ω)は、抵抗測定治具にマグネタイト0.5gをセットし、印加電圧:100Vで測定し、1分後の値を絶縁計により読み取ったものである。

【0060】②マグネタイト以外のフェライト材料の場合

結晶相をX線回折法による定性分析で特定した。比表面

積はBET1点法でマグネタイトと同様に測定した。また、CV値の測定は次のようにして行なった。まず、得られたフェライト材料を10g取り、金型に充填し、20MPa/m²の圧力で円盤状に成形した。得られた円盤状の成形体の材料の各元素の粒子分布について、EPMAを用いて、下記する条件で画像を得て、各元素を含む粒子のスポットサイズ当たりのカウント数を計測した。

【0061】条件

加速電圧 (V...) : 20 kV

検出電流 (I...) : 10⁻⁷ A

測定倍率 : 250 μm × 160 μm

ビームスポットサイズ : 1 μm²

画素数 : 50,000ポイント

【0062】得られた測定値から、標準偏差を試料平均で除した値、すなわち変動係数 (CV値) を得た。

【0063】測定の結果を表2、表3に示した。

【0064】

【表2】

10
表 2

材料組成 (mol%)	X線回折	相 (%)	σs (emu/g)	Hc (Oe)	比表面積 (m ² /g)	静抵抗 (Ω)
FeCl ₂ /Fe ₂ O ₃ =40/60	Spinel	93.0	85.8	200	2.1	4×10 ⁸
FeCl ₂ /Fe ₂ O ₃ =60/40	Spinel	96.4	88.8	150	2.1	2×10 ⁸
FeCl ₂ /Fe ₂ O ₃ =50/40	Spinel	97.1	89.8	157	1.2	1×10 ⁸
FeCl ₂ /Fe ₂ O ₃ =60/40	Spinel	94.5	87.6	158	2.4	9×10 ⁷
FeCl ₂ /Fe ₂ O ₃ =95/5	Spinel, FeO	90.5	83.6	128	1.4	2×10 ⁷
FeCl ₂ /Fe ₂ O ₃ =60/40 (溶液混合)	Spinel	96.6	89.1	145	1.8	2×10 ⁸
FeCl ₂ /Fe ₂ O ₃ =60/40 (溶液混合)	Spinel	95.9	88.3	138	2.2	4×10 ⁸
比較 FeCl ₂ のみ	Spinel, FeO, FeCl ₂	48.6	44.9	257	不可	4×10 ⁴
比較 FeCl ₂ のみ	Spinel	98.5	90.7	93	0.6	5×10 ⁸

【0065】

【表3】

表 3

材料組成 (mol%)	X線回折	比表面積 (m ² /g)	CV値 (各元素の分散度)
Zn ZnCl ₂ /FeCl ₂ /Fe ₂ O ₃ =25/45/10/20 (溶液混合)	Spinel	3.0	Zn:10.5 Fe:3.8
ZnCl ₂ /FeCl ₂ /Fe ₂ O ₃ =25/45/30	Spinel	2.8	Zn:16.6 Fe:6.0
ZnO/FeCl ₂ /Fe ₂ O ₃ =20/60/20	Spinel	1.1	Zn:20.3 Fe:11.9
比較 ZnCl ₂ /FeCl ₂ =25/75 (混晶)	Spinel	0.4	Zn:29.0 Fe:3.4
Mn-Zn MnCl ₂ /ZnCl ₂ /FeCl ₂ /Fe ₂ O ₃ =37/10/23/30	Spinel	1.3	Mn:18.3 Zn:23.1 Fe:5.7
MnCl ₂ /ZnCl ₂ /FeCl ₂ /Fe ₂ O ₃ =37/10/23/30 (溶液混合)	Spinel	1.7	Mn:16.9 Zn:19.1 Fe:5.3
MnCl ₂ /ZnO/FeCl ₂ /Fe ₂ O ₃ =37/10/23/30	Spinel	1.0	Mn:24.9 Zn:24.1 Fe:9.7
比較 MnCl ₂ /ZnCl ₂ /FeCl ₂ =37/10/53 (混晶)	Spinel, MnO, FeCl ₂ , MnCl ₂	不可	
Ni-Cu-Zn NiCl ₂ /CuO/ZnCl ₂ /FeCl ₂ /Fe ₂ O ₃ =18/12/20/20/30	Spinel	1.3	Ni:15.8 Cu:20.1 Zn:17.8 Fe:5.8
比較 NiCl ₂ /CuCl ₂ /ZnCl ₂ /FeCl ₂ =18/12/20/50 (混晶)	Spinel, NiCl ₂	不可	
Mn-Mg-Zn MnCl ₂ /MgO/ZnCl ₂ /FeCl ₂ /Fe ₂ O ₃ =1/27/23/20/29 (溶液混合)	Spinel	1.0	Mn:11.9 Mg:16.0 Zn:15.3 Fe:5.5
MnCl ₂ /MgCl ₂ /ZnCl ₂ /FeCl ₂ /Fe ₂ O ₃ =1/27/23/20/29	Spinel	1.2	Mn:15.5 Mg:17.3 Zn:18.8 Fe:4.7
Ni-Zn NiCl ₂ /ZnCl ₂ /FeCl ₂ /Fe ₂ O ₃ =20/30/20/30	Spinel	1.1	Ni:15.4 Zn:15.8 Fe:4.8
Mg-Zn MgCl ₂ /ZnCl ₂ /FeCl ₂ /Fe ₂ O ₃ =30/20/10/40	Spinel	1.1	Mg:18.0 Zn:15.0 Fe:4.4

【0066】表1、表2および表3から明瞭のように、原料を本発明に従い金属塩化物と金属酸化物の混合原料を用いたものは、良好に目的相を生成することができ

た。なお、比表面積において「不可」とは得られた粒子の粒子径のバラツキが極端に大きく、測定値の信頼性が低い場合のように表示した。また、その場合には、C

V値も信頼性が低いため表示しなかった。

【0067】実施例2 (マグネトプランバイト型フェライト材料の製造)

塩化鉄 ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) と酸化鉄 (Fe_2O_3) およびBa、Sr、Mg、Coの金属塩化物または金属酸化物あるいは炭酸塩を表4に示す各所定のモル比とし、これを振動ミルで2時間混合して混合試料を得た。また、塩化鉄溶液 ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) と酸化鉄 (Fe_2O_3) および他の成分を表4に示す各所定のモル比とし、これを水に溶解させたのち、110℃にて混合溶液を攪拌しながら水を完全に蒸発させ、結晶水を持った塩化物と酸化物の混合試料 (顆粒状) を得た。

表 4

材料組成 (mol%)		雰囲気 (焙焼例)	保持温度
Ba (M型)	$\text{BaCl}_2/\text{FeCl}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3=14/60/26$	N+S → N→A	500℃/10min-900℃-900℃/120min
比較	$\text{BaCl}_2/\text{FeCl}_2=14/86$ (混晶)	N+S → N→A	500℃/10min-900℃-900℃/120min
Sr (M型)	$\text{SrCl}_2/\text{FeCl}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3=14/60/26$	N+S → N→A	500℃/10min-900℃-900℃/120min
	$\text{SrCl}_2/\text{FeCl}_2/\text{FeCl}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3=14/50/10/26$	N+S → N→A	500℃/10min-900℃-900℃/120min
比較	$\text{SrCl}_2/\text{FeCl}_2=14/86$ (混晶)	N+S → N→A	500℃/10min-900℃-900℃/120min
Co ₂ Y (Y型)	$\text{CoCl}_2/\text{BaCl}_2/\text{FeCl}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3=7/14/55/29$ (溶液混合)	N+S → N→A	500℃/10min- 1100℃- 1100℃/180min
比較	$\text{CoCl}_2/\text{BaCl}_2/\text{FeCl}_2=7/14/79$ (混晶)	N+S → N→A	500℃/10min- 1100℃- 1100℃/180min
Mg ₂ Y (Y型)	$\text{MgO}/\text{BaCl}_2/\text{FeCl}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3=7/14/55/29$ (溶液混合)	N+S → N→A	500℃/10min- 1200℃- 1200℃/120min
Co ₂ Z (Z型)	$\text{CoCl}_2/\text{BaCl}_2/\text{FeCl}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3=12/18/40/30$	N+S → N→A	500℃/10min- 1300℃- 1300℃/180min

N : N₂ S : 水蒸気 A : 大気

【0070】以上により得られた実施例および比較の結晶種類、他の特性を調べた。その結果を表4および表5に示した。

【0068】ここで得られた混合試料を各100g取り、バッチ炉で熱分解反応と固相反応を同時に進めた。この炉内には、窒素をキャリアガスとし、760mmHgの水蒸気圧の雰囲気を連続的に導入・流通させた。この状態で、3℃/minで昇温し、500℃で10分間保持した。この後、雰囲気を窒素のみに切り替えて、再び3℃/minで昇温し、表4に示す所定の温度まで保ち、そして雰囲気を空気にして表4に示す保持時間で保持した後、炉冷し、各実施例および比較の試料を得た。

【0069】

【表4】

【0071】

【表5】

表 5

材料組成 (mol%)		X線回折	比表面積 (m^2/g)	C V値 (各元素の分散度)
Ba(M型)	BaCl ₂ /FeCl ₂ /Fe ₂ O ₃ =14/60/26	BaFe ₁₂ O ₁₉	1.1	Ba:14.9 Fe:5.6
比較	BaCl ₂ /FeCl ₂ =14/86(混晶)	BaFe ₁₂ O ₁₉ , Fe ₂ O ₃	1.2	Ba:38.8 Fe:5.4
Sr(M型)	SrCl ₂ /FeCl ₂ /Fe ₂ O ₃ =14/60/26	SrFe ₁₂ O ₁₉	1.3	Sr:13.8 Fe:5.2
	SrCl ₂ /FeCl ₂ /FeCl ₃ /Fe ₂ O ₃ =14/50/10/26	SrFe ₁₂ O ₁₉	1.1	Sr:15.9 Fe:4.5
比較	SrCl ₂ /FeCl ₂ =14/86(混晶)	SrFe ₁₂ O ₁₉ , Fe ₂ O ₃	1.3	Sr:41.0 Fe:3.6
Co ₂ Y(Y型)	CoCl ₂ /BaCl ₂ /FeCl ₂ /Fe ₂ O ₃ =7/14/55/29 (溶液混合)	Ba ₂ Co ₂ Fe ₁₂ O ₂₂	0.9	Ba:15.5 Co:17.6 Fe:5.5
比較	CoCl ₂ /BaCl ₂ /FeCl ₂ =7/14/79(混晶)	Ba ₂ Co ₂ Fe ₁₂ O ₂₂ , BaFe ₁₂ O ₁₉ , CoFe ₂ O ₄	1.0	Ba:20.5 Co:24.9 Fe:4.5
Mg ₂ Y(Y型)	MgO/BaCl ₂ /FeCl ₂ /Fe ₂ O ₃ =7/14/55/29 (溶液混合)	Ba ₂ Mg ₂ Fe ₁₂ O ₂₂	1.0	Ba:18.7 Mg:20.9 Fe:4.3
Co ₂ Z(Z型)	CoCl ₂ /BaCl ₂ /FeCl ₂ /Fe ₂ O ₃ =12/18/40/30	Ba ₃ Co ₂ Fe ₂₄ O ₄₁	0.8	Ba:14.5 Co:15.6 Fe:5.1

【0072】これらの表から分かるように、本発明に従
い製造されたマグネトブランバイト型フェライト材料
は、良好に目的相を生成し、材料としての分散度が良好
である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のマグネタイトの生成方法に使用される
ロータリーキルンの長手方向断面図である。

【図2】上記ロータリーキルンの横方向断面図である。

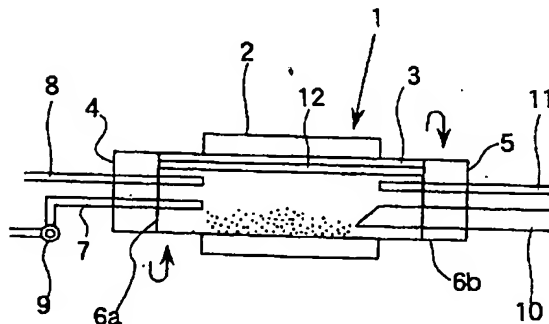
【符号の説明】

- 1 ロータリーキルン
2 回転炉本体

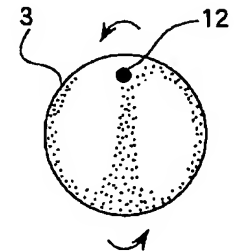
- 3 炉芯管
4 炉芯管の一端
5 炉芯管の他端
6 a、6 b 密閉栓
7 原料投入用パイプ
8 H C 1 回収用パイプ
9 定量ポンプまたは定量フィーダー
10 合成物の取り出し管
11 雰囲気導入パイプ
12 剥離棒

30

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

C 0 1 G 49/08

H 0 1 F 1/11

識別記号

庁内整理番号

A

F I

技術表示箇所

